



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 273 644 A1

4(51) C 10 M 133/44

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 M / 317 439 2	(22)	01.07.88	(44)	22.11.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz 2, 4900, DD

(72) Büchner, Reiner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Biendel, Helga, Dipl.-Chem.; Rauhut, Heidrun, Dipl.-Chem.; Eitner, Bernd, Dipl.-Chem.; Hartmann, Klaus, Dipl.-Chem.; Krämer, Frank, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Oehler, Ralf, Dipl.-Chem., DD

(54) Multivalente Schmierstoffzusätze

(55) Diazotierung, ortho-Phenylendiamin, Aminomethylierung, Di-n-butylamin, Formaldehyd, aminomethyliertes Benzotriazolderivat, Schmierstoff, Öllöslichkeit, Metalldeaktivator, Korrosionsinhibitor, Antioxidans, Nebenprodukte, Reaktionszeit, Ausbeute, totale Basenzahl, Natriumionengehalt

(57) Die multivalenten Schmierstoffzusätze auf Basis aminomethylierter Benzotriazolderivate sind dadurch charakterisiert, daß sie aus durch Diazotierung von ortho-Phenylendiamin und anschließende Aminomethylierung unter Verbleib der entstandenen organischen und anorganischen Übergangs-, Neben- und Zwischenprodukte im Reaktionsmedium erhaltenen Umsetzungsprodukten mit einer totalen Basenzahl von 160 bis 305 mg KOH/g und einem Natriumionengehalt von unter 100 ppn bestehen. Sie sind insbesondere vorteilhaft in Turbinen-, Hydraulik- und Elektroisierölen einsetzbar.

Patentanspruch:

Multivalente Schmierstoffzusätze auf Basis aminomethylierter Benzotriazolderivate, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus durch Diazotierung von ortho-Phenylendiamin und anschließender Aminomethylierung unter Verbleib der entstandenen organischen und anorganischen Übergangs-, Neben- und Zwischenprodukte im Reaktionsmedium erhaltenen Umsetzungsprodukten mit einer totalen Basenzahl von 160 bis 305 mg KOH/g und einem Natriumionengehalt von unter 100 ppm bestehen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft multivalente Schmierstoffzusätze, die insbesondere in Turbinen-, Hydraulik- und Elektroisierölen vorteilhaft einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der Einsatz von Benzotriazolen als Metalldeaktivatoren und Korrosionsinhibitoren in wäßrigen sowie nichtwäßrigen Systemen ist bekannt. In US-PS 3.788.993 wird das Reaktionsprodukt aus Benzotriazol und Alkenylbernsteinsäureanhydrid als Metalldeaktivator beschrieben.

In US-PS 3.413.227 werden alkylsubstituierte Benzotriazole, in US-PS 4.080.491 5 Alkylbenzotriazole und in US-PS 4.049.082 Reaktionsprodukte von Benzotriazol mit ungesättigten Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureanhydriden als Metalldeaktivatoren beschrieben.

In DE-OS 2.601.719 werden aminomethylierte Benzotriazole als Additives für hydraulische Flüssigkeiten geschützt. Nach DE-OS 3.446.630 wird aus Di (2-ethylhexyl)-amin, Benzotriazol und Formaldehyd das aminomethylierte Benzotriazol hergestellt, das in Kombination mit Antioxidantien in Mineralölen eingesetzt wird.

Die für den Einsatz in Mineralölen geeigneten Benzotriazol-Verbindungen, die durch Mannichreaktion hergestellt werden, sind durch eine längerkettige Alkylkette gekennzeichnet, die sich entweder am Benzenkern des Benzotriazols befindet oder vom Amin ausgeht. Um kernalkylierte Benzotriazole herzustellen sind zahlreiche notwendige Verfahrensstufen notwendig.

Von den Aminen ist das technisch sehr aufwendig herzustellende und kostengünstige Di (2-ethylhexyl)-amin üblich. Langkettige primäre Amine sind wegen ihres hohen Stockpunktes nur bedingt zur Herstellung von Metalldeaktivatoren, die in Mineralölen eingesetzt werden können, geeignet. Infolge der längeren Alkylkette ist die Wirkung auf Grund des höheren Molekulargewichtes herabgesetzt, der Rezepturanteil muß deshalb erhöht werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung multivalenter Zusätze auf Basis verfügbarer Rohstoffe, die bei Einsatz geringster Mengen eine breite Anwendbarkeit, insbesondere für Schmierstoffe gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf Basis technischer Produkte geeignete aminomethylierte Benzotriazolderivate zu schaffen, die bei ausreichender Öllöslichkeit eine hohe Wirksamkeit vor allem hinsichtlich Metalldeaktivierung, Oxidationsinhibierung und Korrosionsinhibierung aufweisen.

Erfindungsgemäß sind die multivalenten Schmierstoffzusätze auf Basis aminomethylierter Benzotriazolderivate im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß sie aus durch Diazotierung von ortho-Phenylendiamin und anschließender Aminomethylierung unter Verbleib der entstandenen organischen und anorganischen Übergangs-, Neben- und Zwischenprodukte im Reaktionsmedium erhaltenen Umsetzungsprodukten mit einer totalen Basenzahl von 160 bis 305 mg KOH/g und einem Natriumionengehalt von unter 100 ppm bestehen.

Die Übergangs-, Neben- und Zwischenprodukte sind charakterisiert durch Banden im IR-Spektrum bei 1720 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} und 2980 cm^{-1} .

Das Produkt kann in Mineralölen, halbsynthetischen oder synthetischen Ölen aufgenommen werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

24,3 g ortho-Phenylendiamin, 27 g Eisessig und 60 g Wasser werden in einem Sulfierkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Lösung gerührt. Die Lösung wird darauf bis kleiner als 5°C gekühlt. Danach werden 16,8 g Natriumnitrit, gelöst in 30 g Wasser zur Lösung so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 15°C steigt. Im Anschluß werden 9 g Natriumhydroxid, gelöst in 12 g Wasser unter Kühlung so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 10°C ansteigt. Danach werden 120 g Wasser, 37,5 g Di-n-butylamin und 20,4 g wäßrige 37%ige Normaldehydlösung zugegeben. Bei 85°C erfolgt die sechsstündige Umsetzung zu aminomethylierten Benzotriazolderivaten, die von den sich bildenden 2 Phasen die obere darstellt. Im Scheidetrichter erfolgt die Trennung der wäßrigen von der organischen Phase.

Erforderlichenfalls kann zur Senkung des Natriumionengehaltes die organische Phase mit Wasser versetzt und 30 Minuten bei 85°C unter Rühren gewaschen werden. Im Scheidetrichter erfolgt die Abtrennung des Waschwassers von der öligen Phase. Eventuell verbleibende Restwassermengen werden mittels Zentrifuge abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 60g. Der Natriumionengehalt beträgt 3 ppm.

Beispiel 2

Reaktionsführung wie Beispiel 1, nur daß die Wasserzugabe nach der Diazotierung entfällt.

Die Ausbeute beträgt 63g.

Der Natriumionengehalt des gewaschenen Produktes beträgt 3 ppm.

Beispiel 3

Reaktionsführung wie Beispiel 2, nur daß anstelle von 20,4g wäßriger Formaldehydlösung 6,15g Paraformaldehyd eingesetzt werden.

Die Ausbeute beträgt 69,1g.

Der Natriumionengehalt des gewaschenen Produktes beträgt 2 ppm.

Beispiel 4

Reaktionsführung wie Beispiel 3, nur daß anstelle von 37,5g Di-n-butylamin 30g Di-n-butylamin eingesetzt werden. Die Ausbeute beträgt 54,5g.

Der Natriumionengehalt des gewaschenen Produktes beträgt 7 ppm.

Beispiel 5

Reaktionsführung wie Beispiel 1, nur daß anstelle von 20,4g wäßriger 37%iger Formaldehydlösung 6,75g Paraformaldehyd eingesetzt werden. Die Ausbeute beträgt 62,8g.

Der Natriumionengehalt beträgt 7 ppm.

Beispiel 6

Reaktionsführung wie Beispiel 2, nur daß anstelle von 20,4g wäßriger 37%iger Formaldehydlösung 6,75g Paraformaldehyd eingesetzt werden. Die Ausbeute beträgt 63,4g.

Der Natriumionengehalt beträgt 14 ppm.

Beispiel 7

Reaktionsführung wie Beispiel 2, nur daß anstelle von 20,4g wäßriger Formaldehydlösung 18,2g und anstelle von 37,5g Di-n-butylamin 30g eingesetzt werden.

Die Ausbeute beträgt 53g.

Der Natriumionengehalt beträgt 19 ppm.

Beispiel 8

Reaktionsführung wie Beispiel 7, nur daß die Wasserzugabe nach der Diazotierung entfällt.

Die Ausbeute beträgt 54,7g.

Der Natriumionengehalt beträgt 33 ppm.

Beispiel 9

24,3g o-Phenylendiamin; 27g Eisessig und 129,6g Wasser werden bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Rühren gelöst. Mittels Kühlsole wird die Lösung unter 10°C abgekühlt. Danach gibt man eine Lösung von 18,4g NaNO₂ in 25,5g H₂O so zu, daß die Temperatur zwischen 8°C und 15°C liegt. Dann wird auf 40°C aufgeheizt und eine Lösung von 1,7g NaNO₂ in 2,7g Wasser bei 40°C zugegeben, wobei die Temperatur über 50°C ansteigen kann. Anschließend läßt man 30 Minuten nachreagieren. Danach wird mit 8g NaOH in 11g Wasser neutralisiert, wobei die Temperatur bis 60°C ansteigt. Dann werden gleichzeitig 24g einer 20%igen Formaldehydlösung und 31,9g Dibutylamin zugegeben und 6h bei 85°C gerührt. Das Zielprodukt wird 1:4 mit Mineralöl verdünnt und nach einer Filtration abgetrennt. Ausbeute 275g ölige Lösung. Natriumionengehalt 1 ppm.

Die nach Beispiel 1 bis 9 hergestellten aminomethylierten Benzotriazole-derivate wurden analytisch charakterisiert. Die Bestimmung der totalen Basenzahl (TBN) erfolgte nach TGL 29209/01. Der Natriumionengehalt wurde mit dem Flammenphotometer bestimmt (Tabelle 1).

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 1: Analytische Kennwerte

	TBN n. TGL mg KOH/g	Na ⁺ ppm
Erfindungsgemäße Produkte gemäß		
Beispiel 1	218,3	3
2	206,8	3
3	142,2	2
4	201,8	7
5	221,7	7
6	223,6	14
7	193,2	19
8	182,7	33
9	44,3	1

Die Ermittlung der metaldeaktivierenden Wirkung im Vergleich zu einem Produkt des Standes der Technik erfolgte nach TGL 18622 (Tabelle 2).

Tabelle 2: Kupferstreifentest nach TGL 18622

	Note	
	Konzentration (Gew.-%)	
	0,1	0,01
Erfindungsgemäße Produkte gemäß		
Beispiel 1	1 a	1 a
2	1 a	1 a
3	1 a	1 a
4	1 a	1 a
5	1 a	1 a
6	1 a	1 a
7	1 a	1 a
8	1 a	1 a
9	1 a	1 a
Produkt des Standes der Technik:		
Markenprodukt auf Basis Benzotriazolderivat	4 a	3 b

Die oxidationsinhibierende Wirkung wurde durch eine Alterungsschnellmethode (Dünnschichtalterung) ermittelt. 7 g eines ausgewählten Öles, die sich in einer Petrischale mit $d = 7$ cm befinden, werden mit den zu prüfenden Produkten in entsprechend ausgewählter Konzentration in Gegenwart einer Kupferfolie mit den Maßen $4,8 \times 20 \times 0,1$ mm im Trockenschrank bei 120°C gealtert. Nach einer festgelegten Zeit wird IR-spektroskopisch der Extinktionsmodul $C = 0$ bei 1720 cm^{-1} , der ein Maß der Alterung darstellt, ermittelt.

Die Extinktionsmodule der mit den erfindungsgemäßen Produkten legierten Öle sind nach der Dünnschichtalterung deutlich geringer als der entsprechende Extinktionsmodul des unlegierten Öles.

Die Langzeitalterung nach TGL 34710 ergab 4189 h für Beispiel 1 und 2500 h für ein Markenprodukt des Standes der Technik auf Benzotriazol-Derivat-Basis in TL 36 (Turbineöl) nach TGL 21105.